

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
16 septembre 2004 (16.09.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/078327 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
B01D 67/00, 69/02, 71/68

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/000174

(22) Date de dépôt international :
26 janvier 2004 (26.01.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/01013 29 janvier 2003 (29.01.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **AQUA-SOURCE** [FR/FR]; 20, avenue Didier Daurat, F-31029 Toulouse Cedex 04 (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **ABIDINE, Nouhad** [FR/FR]; 68, chemin du Ruisseau Fontbazy, F-31450 Donneville (FR).

(74) Mandataires : **PEAUCELLE, Chantal** etc.; 3, avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING MEMBRANES FOR FILTRATION MODULES WHICH ARE INTENDED, FOR EXAMPLE, FOR WATER TREATMENT

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE MEMBRANES POUR MODULES DE FILTRATION, NOTAMMENT POUR LE TRAITEMENT DES EAUX

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing membranes for nanofiltration, ultrafiltration or microfiltration modules which are intended, for example, for water treatment, said membranes comprising a hydrophobic polymer material having a hydrophilic polymer material incorporated therein or deposited thereon. The invention is characterised in that it comprises the following steps consisting in: (a) cold conditioning the membrane, following the incorporation or deposition of the hydrophilic polymer material, in a solution containing ammonium, sodium or potassium persulphate; and (b) hot crosslinking the hydrophobic and hydrophilic polymer materials forming the membrane, at a temperature greater than 60 °C, by soaking said membrane in a crosslinking agent employing a radical mechanism.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication de membranes pour modules de nanofiltration, ultrafiltration ou microfiltration notamment pour le traitement des eaux, comportant un matériau polymère hydrophobe auquel on incorpore, ou sur lequel on dépose, un matériau polymère hydrophile, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes : a) on conditionne, à froid, la membrane, après incorporation ou dépôt du matériau polymère hydrophile, dans une solution contenant du persulfate de potassium, de sodium ou d'ammonium et b) on effectue une réticulation à chaud, à une température supérieure à 60°C, des matériaux polymères hydrophiles et hydrophobes constituant la membrane, en trempant cette dernière dans un agent de réticulation agissant par mécanisme radicalaire.



WO 2004/078327 A1

**Procédé de fabrication de membranes pour modules
de filtration, notamment pour le traitement des eaux.**

La présente invention concerne la fabrication de membranes pour modules de nanofiltration, ultrafiltration ou microfiltration, notamment pour le traitement des eaux, lesdites membranes étant constituées de deux polymères, d'une part un matériau polymère hydrophobe et, d'autre part un
5 matériau polymère hydrophile, ces deux polymères étant « alliés » l'un à l'autre.

Les membranes à base de matériaux hydrophobes, utilisées dans le domaine du traitement des eaux, présentent l'avantage d'être stables aux plans chimique, thermique et bactériologique ; par contre, elles sont sujettes
10 à un colmatage rapide et irréversible par les matières en suspension et/ou les matières organiques présentes, en particulier, dans les eaux de surface. L'utilisation de ce type de membranes est possible, mais nécessite des lavages chimiques fréquents qui compliquent l'exploitation des installations, augmentent le coût de l'exploitation et diminuent la productivité du système
15 de filtration.

Les membranes à base de polymère hydrophile sont moins sujettes au colmatage et présentent donc un intérêt majeur du point de vue « gestion de la production d'usine ». Généralement, de telles membranes se caractérisent par une productivité très supérieure à celle des membranes
20 hydrophobes, productivité qui résulte de leur nature chimique, qui elle-même conditionne le taux de colmatage potentiel de ces membranes. Leur principal inconvénient réside dans le fait qu'elles sont sujettes à un vieillissement chimique plus rapide et qu'elles présentent un risque potentiel de
25 dégradation bactériologique, en particulier pour les membranes à base de dérivés cellulosiques. Ce dernier paramètre ne constitue pas une barrière technologique, car il est possible de prendre des précautions d'emploi pour bien protéger les membranes face au risque d'altérations dues aux bactéries.

De nombreux travaux de modification des membranes ont déjà été publiés qui visent à réaliser une membrane à base d'un matériau hydrophobe auquel on incorpore (ou sur lequel on dépose) un matériau hydrophile. En général, on a cherché à conférer à la nouvelle membrane un meilleur comportement vis-à-vis du colmatage sans fragiliser les propriétés mécaniques ni affecter l'intégrité des membranes ainsi modifiées (P. Rouzies, thèse, UPS Toulouse, 11 mars 1992, K. Asfardjanie et thèse, UPS Toulouse, 12 juillet 1991). Cependant, tous les avantages des caractères hydrophiles ainsi apportés aux membranes se sont avérés éphémères et se sont estompés en fonction du temps de filtration et de l'effet cumulatif des lavages appliqués.

EP-A-0 568 045 décrit un procédé pour la fabrication de fibres creuses destinées au procédé d'hémodialyse et élaborées à partir de polysulfone (PSF). Pour ce faire, on utilise une formulation à base de PSF et d'agents hydrophiles et porogènes. Cependant, cette publication n'enseigne aucun traitement chimique susceptible de fixer ou de stabiliser l'agent hydrophile dans la membrane : l'expérience montre que dans ce cas comme dans bien d'autres, l'agent hydrophilisant est progressivement élué de la membrane (F. Ivaldi, thèse, UPS Toulouse, 15 décembre 1982).

US-A-5 543 465 vise à stabiliser la polyvinylpyrrolidone (PVP), en tant qu'agent hydrophilisant, au sein de la structure poreuse de la membrane. Afin de fixer en permanence le caractère hydrophile de la membrane résultant de l'introduction de ladite PVP, cette publication se réfère à divers exemples où on fixe de la PVP dans une matrice de PSF, en conditionnant d'abord la membrane vierge dans un liquide de rinçage qui contient de la PVP, puis en la réticulant ensuite par traitement chimique à l'aide d'un agent de réticulation radicalaire, le persulfate de potassium. Cependant, en raison du fort taux de PVP préconisé (entre 0,5 et 10% en poids), le procédé décrit entraîne une réduction importante de la perméabilité à l'eau de la membrane. Le tableau 1, récapitulatif d'essais à concentration croissante, figuré ci-après, montre bien l'influence de la concentration de PVP dans l'eau de rinçage sur ladite perméabilité à l'eau (Lp).

TABLEAU 1

Influence de la concentration de la PVP K30
sur la perméabilité finale à l'eau, des fibres type A.

C _{PVP} , % massique	0	0.1	0.5
10 ⁻¹⁰ m/s.Pa	11,9	4,2	1,1

Il faut de toutes façons limiter l'addition de PVP ou d'agent hydrophile au substrat PSF ou polymère hydrophobe, sous peine de réduire notablement la perméabilité en cas de trop forte proportion dudit agent hydrophile dans le mélange de polymères.

Pour illustrer l'état de la technique dans ce domaine, on peut également citer US-A-4 798 847, EP-A-0 261 734 et US-A-5 076 925 qui décrivent des procédés de fabrication de membranes dans lesquels est décrite une réticulation par voie thermique de la PVP. Cependant, ainsi qu'il est décrit dans le brevet US-A-2 658 045 et, dans la publication d'Anderson (Journal of Applied Polymer Sciences, 23, 2453-2462, 1979), la méthode de fixation de la PVP indiquée dans ces publications ne permet pas de garantir la stabilité des performances des fibres dans le temps. En effet, ces publications mettent en œuvre des procédés de rinçage intensifs (allant jusqu'à utiliser des solvants organiques d'extraction), de tels procédés visant à éliminer la fraction « porogène » de la PVP, tout en laissant en place uniquement la PVP proche des molécules du polymère support ; la réticulation de ces molécules n'engendrera pas alors de baisse de la perméabilité à l'eau des membranes ainsi traitées. Ce procédé de traitement thermique pour réticuler la PVP est donc insuffisant, car il donne naissance à un gel fragile et instable.

Partant de cet état de la technique, la présente invention s'est fixé pour objectif la fabrication d'une membrane constituée d'un « alliage » de deux polymères : une chimie simple, permettant, sous réserve de mettre en œuvre des contrôles et processus appropriés d'assurer la cohésion de ces

deux matériaux polymères de manière qu'il en résulte, pour ladite membrane, une combinaison avantageuse des propriétés des deux polymères constitutifs.

5 En conséquence, l'invention concerne un procédé de fabrication de membranes pour modules de filtration, notamment pour le traitement des eaux comportant un matériau polymère hydrophobe auquel on incorpore, ou sur lequel on dépose, un matériau polymère hydrophile, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

- 10 a) on conditionne, à froid, la membrane, après incorporation ou dépôt du matériau polymère hydrophile, dans une solution contenant du persulfate de potassium, de sodium ou d'ammonium et
- b) on effectue une réticulation à chaud, à une température supérieure à 60 °C et de préférence de l'ordre de 70 à 80 °C, des matériaux polymères hydrophiles et hydrophobes constituant la membrane, en trempant cette
- 15 dernière dans un agent de réticulation agissant par mécanisme radicalaire, notamment une solution aqueuse de persulfate.

Selon la présente invention, l'un des deux polymères peut être une simple molécule capable de se scinder par l'action d'un agent de réticulation agissant par mécanisme radicalaire. Selon un mode de mise en œuvre du

20 procédé de l'invention, la réticulation entre les matériaux polymères hydrophobe et hydrophile est assurée à chaud par action d'une solution de persulfate de sodium présentant une concentration comprise entre 2 et 7 g/l. Selon l'invention, préalablement à l'étape de réticulation, la membrane brute est soumise à une trempe à froid, dans une solution aqueuse de persulfate

25 de sodium présentant une concentration massique comprise entre 2 et 7 g/l, pendant 2 à 24 heures, de préférence 4 à 12 heures.

Afin de bien faire comprendre l'objet de la présente invention, on décrira tout d'abord les travaux qui en ont permis la mise au point.

La présente titulaire a tout d'abord entrepris deux actions, afin de

30 mieux comprendre le rôle du radical persulfate sur les molécules de PSF et de PVP. Elle a donc tenté de vérifier si le persulfate de potassium agit ou non sur le polysulfone seul. Pour ce faire, on a plongé des fibres creuses,

préalablement rincées, dans un mélange contenant 0,5 et 5,0% de persulfate à température élevée (90 °C) et durant une heure. On a alors mis en évidence que les performances mécaniques de ces fibres s'amenuisent, en relation avec la concentration en persulfate (voir tableau 2 ci-après). On a donc la certitude que les radicaux de persulfate attaquent bien les chaînes de polymères, telles que la polysulfone.

TABLEAU 2

Action du radical persulfate
sur les performances mécaniques des fibres à base de PSF

C _{persulfate} , % massique	0	0,5	5
Force à la rupture, N	6,9	6,5	4,6
Allongement à la rupture, %	34	22	5,8

On a également réussi à élucider le mode d'action du persulfate sur la réticulation de la PVP, confirmant ainsi les résultats publiés par Anderson, dans la publication Journal of Applied Polymer Sciences, et par US-A-2 658 045 cités ci-dessus, à savoir que la réticulation de la PVP requiert une forte concentration de ladite PVP, en présence d'une forte concentration (quelques % en masse) de persulfate. Toutefois, afin de sauvegarder la perméabilité de la membrane « finie », il y aura lieu de limiter à la fois la concentration de PVP dans la PSF ainsi que la concentration de persulfate.

Enfin, on a vérifié la validité du cycle thermique proposé par Anderson, à savoir que l'activité des radicaux du persulfate survient à partir d'une température supérieure à 60 °C et augmente progressivement jusqu'à 90 °C. On a alors découvert un phénomène important : la réactivité du persulfate de potassium est progressive à partir de 60°C et devient de plus en plus rapide en augmentant la température. On a vu aussi que cette activité existe déjà à plus faible température 40°C, et qu'elle est inexistante à température ambiante. Le tableau 3 ci-après illustre ces observations.

Tableau 3

Evolution de la concentration en ion persulfate, exprimée en % de moles transformées en radical en fonction de la température et de la durée de test (CO = 1 % massique, solvant : eau ultrapure)

5

Température, °C	Temps de contact, heures		
	1h	2h	3h
20	0	0	0
40	0	0	0,6
60	4.6	8.1	9.4
80	29.6	45	52.3
90	16.5	57.1	69.4

A ce stade, deux remarques majeures s'imposent :

- à température ambiante, l'ion persulfate reste stable (on a dosé les ions présents dans la solution pendant une trentaine d'heures, sans observer de changement) alors qu'à partir de 40 °C l'ion persulfate commence à se transformer en radical persulfate après 3 heures seulement, mais très peu d'ions sont concernés, seulement 0,6 %.
- l'augmentation de la température accélère la transformation du persulfate.

Le procédé objet de l'invention permet de conserver le contrôle des proportions relatives des deux polymères, d'un côté de la membrane (« peau externe ») ou de l'autre (« peau interne »), voire des deux côtés, en effet une baisse rapide de température permet de bloquer le processus de réticulation en cas de besoin.

On a donné ci-après un mode de mise en œuvre du procédé objet de l'invention. Ce mode de mise en œuvre, donné uniquement à titre d'exemple non limitatif, comporte les étapes suivantes :

A) Introduction du matériau polymère hydrophile : il est préférable que cet agent soit au contact aussi étroit que possible du polymère hydrophobe. Il est donc introduit généralement dans la formulation de base utilisée pour

fabriquer les membranes, de façon à assurer une répartition intime et homogène.

B) Dans le cas où le matériau hydrophile est introduit dans la formulation de base, les membranes sont soigneusement rincées avant la réticulation par le persulfate, afin d'éliminer aussi complètement que possible les produits hydrophiles qui se trouvent inclus dans les volumes poreux de la membrane.

C) Conditionnement à froid de la membrane dans une solution contenant du persulfate de potassium, de sodium ou d'ammonium. De cette façon, ces ions vont se propager, par diffusion naturelle, au sein de toute la structure poreuse. Cette étape est nécessaire en vue d'assurer l'homogénéité du traitement selon l'étape suivante.

D) Réticulation par trempage à chaud, à une température supérieure à 60 °C et de préférence de l'ordre de 70 à 80 °C environ, des membranes dans une solution aqueuse de persulfate. Le persulfate doit être ajouté à l'eau chaude, immédiatement avant le trempage des fibres, de manière à ne pas provoquer, préférentiellement, la formation de radicaux qui pourraient alors réagir prématurément avec les ions hydroxyle de l'eau. En conjonction avec la concentration des ions persulfate, la durée et la température de ce traitement conditionneront la puissance de l'action radicalaire de ces ions.

E) Vidange du réservoir contenant les membranes, ce qui permet de bloquer rapidement la réaction de réticulation grâce à la baisse rapide de la température des membranes résultant de cette vidange.

F) Rinçage des membranes, par exemple par trempage à l'eau chaude. Ce trempage peut être effectué à une température comprise entre 60 et 90 °C, pendant 1 à 24 heures, de préférence pendant 2 à 12 heures. Ces conditions, ainsi que la composition du liquide de rinçage peuvent être modifiées, notamment afin d'obtenir des membranes dites « purifiées » à usage hospitalier ou médical. Dans ce cas, le liquide de rinçage pourra être constitué d'un mélange d'eau et d'éthanol, afin de renforcer le pouvoir d'extraction de l'eau de rinçage.

G) Conditionnement final des membranes dans un mélange contenant de l'eau et de la glycérine, uniquement dans le cas où il est nécessaire de

sécher les membranes pour les coller (cas de « l'empotage » des fibres creuses par exemple).

Le procédé objet de l'invention permet de fabriquer des membranes dans la gamme de porosité allant de la nanofiltration (ou limite basse de l'ultrafiltration) jusqu'à la limite haute de la microfiltration. Afin d'augmenter le
5 taux de matériau hydrophile, en partant d'un pourcentage donné de ce dernier, il est préférable d'utiliser un matériau hydrophile de masse moléculaire plus élevée afin de minimiser la quantité nécessaire pour conférer à la membrane les performances de filtration escomptées. De
10 même, plus le matériau hydrophile est compatible avec le polymère hydrophobe support, plus la stabilisation de ce matériau hydrophile dans la matrice du polymère support est grande, en particulier dans la matrice dense dans laquelle coexistent les différents polymères.

On a donné ci-après des exemples pratiques de mise en œuvre du
15 procédé explicité ci-dessus, ces exemples permettant de comprendre les avantages apportés par la présente invention.

Dans ces exemples, on a seulement évoqué les cas des membranes à base de PSF dans lesquelles on a incorporé de la PVP, en tant d'agent hydrophile. Dans tous ces exemples, les valeurs de perméabilités sont
20 ramenées à 20 °C.

Exemple 1 :

Le collodion utilisé est constitué de :

	PSF grade S 6010	= 18 %
25	Additif d'extrusion PEG 1500	environ 15 –25 %
	PVP K30	= 2%
	N-méthylpyrrolidone	qsp 100 %.

Après dissolution par agitation mécanique à 80 °C et durant 24 heures, ce
30 collodion est filtré sur toile inox assurant un seuil de filtration proche de 10 µm, puis dégazé sous vide. On produit une fibre creuse dont les diamètres extérieure / intérieure sont : 1.8 / 1.0 mm. Pour précipiter la fibre, on utilise un

liquide interne et un liquide externe identiques, comportant de 5 à 50 % en rapport massique de N-méthyl-pyrrolidone, de préférence 25 à 40 % pour les fibres à peau interne ; pour produire des fibres à peau externe, le pourcentage de solvant doit être compris entre 40 et 100 %, de préférence
5 entre 50 et 90 %. Le collodion, le liquide interne et le liquide externe sont maintenus à une température comprise entre 20 et 60°C, de préférence 25 à 45 °C, lors de la précipitation de la fibre. La fibre obtenue possède, à l'origine, une perméabilité à l'eau égale à $8,6 \cdot 10^{-10}$ m/s. Pa, une force de rupture de 9,5 Newton et un allongement à la rupture de 50 %.

10 Après un trempage à l'eau additionnée de chlore à 1000 ppm, la perméabilité à l'eau des fibres est mesurée, elle est égale à $9,7 \cdot 10^{-10}$ m/s. Pa.

Les fibres « brutes d'extrusion », sans trempage au chlore, sont rincées dans l'eau durant 24 heures, puis trempées dans une solution
15 aqueuse contenant 3 g/l de persulfate de potassium, pendant une période comprise entre 2 et 24 heures, de préférence 4 à 12 heures. Elles sont ensuite traitées dans une solution aqueuse contenant 3 g/l du même persulfate, portée à 70 °C durant environ 30 minutes. Ces fibres sont rincées par trempage statique dans l'eau chaude (80 °C, durant 5 heures) et sont
20 ensuite conditionnées avec une solution aqueuse de glycérine (60 % en masse). Avant conditionnement dans le mélange contenant la glycérine, on a caractérisé les propriétés mécaniques de traction des fibres. On mesure ici la force et l'allongement à la rupture des fibres. On les trouve respectivement égales à 9.6 N et 35 %. Les fibres sont alors séchées à l'air durant deux
25 jours. Malgré ce traitement à l'aide d'un agent radicalaire, on a su garder une grande partie des performances mécaniques des fibres et seul l'allongement à la rupture de la fibre a été abaissé. Cependant, l'abaissement de l'allongement est dû, d'une part à la meilleure élimination d'agent porogène et d'agent hydrophile qui n'a pas été fixé sur ou dans les fibres et, d'autre
30 part à la création des nouvelles liaisons chimiques entre les différentes chaînes de polymères formant les fibres.

Un contrôle effectué sur micro-module, après rinçage abondant des fibres, montre que la teneur en PVP fixée résiduelle de la fibre polymérisée est égale à 4.5 %. La fibre contenait 10 % de PVP, par rapport à la matière sèche présente, à l'origine, dans le collodion. On s'assure ainsi que le

5 procédé maintient bien des macromolécules de PVP fixées dans la matrice de polysulfone.

Exemple 2 :

10 Dans cet exemple, on a reproduit exactement la même fibre « brute d'extrusion » que celle de l'exemple 1, à laquelle a été ensuite appliqué un rinçage par de l'eau contenant 0.1 % de PVP K30. La perméabilité à l'eau de la fibre a été mesurée égale à $6,9 \cdot 10^{-10}$ m/s. Pa (au lieu de $9,7-10 \cdot 10^{-10}$ m/s. Pa obtenue précédemment). L'utilisation de cette fibre, dans un module

15 équipé de 1 m² de surface filtrante, en filtration de l'eau de Seine ne permet pas d'obtenir une perméabilité de fonctionnement stable même pour un flux de fonctionnement égale à $1,7 \cdot 10^{-10}$ m/s. Pa.

Durant tous les tests de filtration qui ont été effectués, les caractéristiques majeures de l'eau de Seine étaient proches des valeurs

20 indiquées dans le tableau 4 ci-après :

Tableau 4

Paramètres	Valeurs moyennes
PH	7.6-8.2.
Concentration en Fer, µg/l	<200
Concentration en Mn, µg/l	<50
Turbidité, NTU	<50 (le plus souvent <10 et quelques pics à 200)
Absorbance UV, m ⁻¹	<6
Carbone organique total, mg/l	<5

Le mode de filtration a toujours été en régime frontal. Les cycles de filtration duraient 30 minutes. Le lavage des fibres était fait par rétrolavage au perméat additionné de 5 ppm de chlore et durait de 1 à 2 minutes. Le rétrolavage assurait la filtration inverse de $8,3$ à $9,7 \cdot 10^{-5}$ m/s de perméat sous une pression maximale fixée à $2,5 \cdot 10^5$.

La figure 1 des dessins annexés montre l'évolution de la perméabilité des membranes lors d'une filtration d'une eau de Seine présentant les caractéristiques précisées dans le tableau 4. On remarque qu'au bout de 2 jours d'utilisation, la perméabilité à l'eau tombe à $60 \text{ l/h.m}^2 \cdot \text{bar}$ et il devient nécessaire de faire un lavage chimique pour restaurer aux fibres leur perméabilité à l'eau de départ.

Exemple 3 :

Par rapport aux conditions de l'exemple 1, on modifie seulement la qualité de la PVP présente dans le collodion. Pour cet exemple, on utilise une PVP « grade » K 25 de masse moléculaire moins élevée que dans l'exemple précédent (soit environ 30 000 au lieu de 60 000 daltons). On conduit la même série de tests. Au final, on mesure les performances globales suivantes :

Dimension de la fibre	: $D_{\text{externe}}/D_{\text{interne}} = 1.78/1.02 \text{ mm}$
Perméabilité initiale	: $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ m/s. Pa}$
Force à la rupture	: 7.7 N.
Allongement à la rupture	: 62 %.

On réalise une réticulation en trempant les fibres dans une solution contenant 5 g/l de persulfate de potassium, d'abord à froid durant 24 h, puis à 80°C durant 30 minutes. Après rinçage, conditionnement à la glycérine et remouillage à l'eau, on mesure les performances des fibres ; ces dernières ont évolué de la façon suivante :

Force à la rupture	: 7.8 N.
Allongement à la rupture	: 37 %
Perméabilité à l'eau	: 9,4-11,4 10^{-10} m/s. Pa

5 Ici, on voit que ce traitement modifie seulement l'allongement à la rupture de la fibre. L'augmentation de la perméabilité à l'eau est obtenue grâce à la meilleure élimination de PVP de la matrice PSF. La force à la rupture de la fibre a très peu évolué.

L'analyse élémentaire démontre un pourcentage de PVP proche de
10 2,5 %. La quantité de PVP fixée dans la fibre est donc moindre et la perméabilité à l'eau de la fibre est plus élevée que dans l'exemple 2.

La figure 2 des dessins annexés montre l'évolution de la perméabilité des membranes lors d'une filtration d'une eau de Seine présentant les caractéristiques précisées dans le tableau 4. Lors de ces essais, on a produit
15 un module équipé de 1 m² de surface de filtration, sa perméabilité en fin de fabrication était égale à 9,7 10^{-10} m/s. Pa. On a ensuite mis ce module en filtration continue de l'eau de Seine et commencé par appliquer un flux de production égal à 1,9 10^{-5} m/s.

L'examen de cette figure 2 montre qu'assez rapidement la perméabilité à l'eau des fibres a baissé de 11,1 à 5,0-5,55. 10^{-10} m/s. Pa, mais on a constaté, avec surprise qu'elle baissait très lentement avec le temps. Au 12^{ème} jour de filtration, la perméabilité stabilisée restait proche de 4-5 10^{-10} m/s. Pa. On a alors augmenté le flux à 2,2 10^{-5} m/s et vérifier durant 5 jours consécutifs que ce changement n'affectait pas la stabilité de la
25 perméabilité des fibres.

Ainsi, le procédé objet de la présente invention permet de fabriquer des membranes qui conservent leur caractère hydrophile et qui acquièrent de nouvelles performances, complémentaires, optimisant leur utilisation ou élargissant leurs domaines d'application. En particulier, grâce au procédé
30 objet de l'invention, il est possible de maintenir dans le temps les caractéristiques acquises par les membranes durant les diverses étapes du procédé explicitées ci-dessus.

Les figures 3a à 5b sont des photographies qui ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage et elles permettent d'illustrer la structure poreuse des fibres des membranes réalisées conformément au procédé objet de l'invention.

5 Selon les conditions opératoires, les fibres comportent ou non des vacuoles (voir le détail de la section des fibres sur ces photographies), elles peuvent également se présenter sous la forme d'une structure homogène. L'important est que les vacuoles éventuellement présentes ne viennent pas au contact de la peau de la membrane qui doit restée supportée par une
10 structure homogène.

La Figure 3a représente une coupe de la fibre : il s'agit d'une structure classique de fibres à base de PSF.

La Figure 3b illustre un détail de la section de la fibre : on y voit une peau interne, une structure poreuse spongieuse contenant des vacuoles puis
15 une peau externe.

Les Figures 4a à 5b sont des coupes qui illustrent la section de fibres dépourvues de vacuoles.

Il demeure bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux exemples de mise en œuvre décrits et représentés ci-dessus, mais
20 qu'elle en englobe toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de fabrication de membranes pour modules de nanofiltration, ultrafiltration ou microfiltration notamment pour le traitement des eaux, comportant un matériau polymère hydrophobe auquel on incorpore, ou sur lequel on dépose, un matériau polymère hydrophile, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) on conditionne, à froid, la membrane, après incorporation ou dépôt du matériau polymère hydrophile, dans une solution contenant du persulfate de potassium, de sodium ou d'ammonium et

b) on effectue une réticulation à chaud, à une température supérieure à 60 °C, des matériaux polymères hydrophiles et hydrophobes constituant la membrane, en trempant cette dernière dans un agent de réticulation agissant par mécanisme radicalaire.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'un desdits polymères est une simple molécule capable de se scinder par l'action dudit agent de réticulation agissant par mécanisme radicalaire.

3 - Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de réticulation agissant par mécanisme radicalaire est une solution aqueuse de persulfate.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réticulation entre les matériaux polymères hydrophobe et hydrophile est assurée à chaud par action d'une solution de persulfate de sodium présentant une concentration comprise entre 2 et 7 g/l.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, préalablement à l'étape de réticulation, la membrane brute est soumise à une trempe à froid, dans une solution aqueuse de persulfate de sodium présentant une concentration massique comprise entre 2 et 7 g/l, pendant 2 à 24 heures, de préférence 4 à 12 heures.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réticulation à chaud est effectuée à une température de l'ordre de 70 à 80 °C pendant environ 30 minutes.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que préalablement à l'étape de conditionnement et de réticulation, on effectue un rinçage à l'eau des membranes brutes.

5 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on bloque la réaction de réticulation par une baisse rapide de la température des membranes, après l'étape de réticulation.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, après l'étape de réticulation, on effectue un rinçage des membranes.

10 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le rinçage des membranes est effectué à l'eau chaude, à une température comprise entre 60 et 90 °C et pendant 1 à 24 heures, de préférence pendant 2 à 12 heures.

15 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'eau de rinçage est additionnée d'éthanol.

12 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de conditionnement final des membranes dans une solution aqueuse de glycérine, lorsque les membranes nécessitent un séchage, puis un collage.

20 13 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère hydrophobe est du polysulfone.

14 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau polymère hydrophile est de la polyvinylpyrrolidone.

25

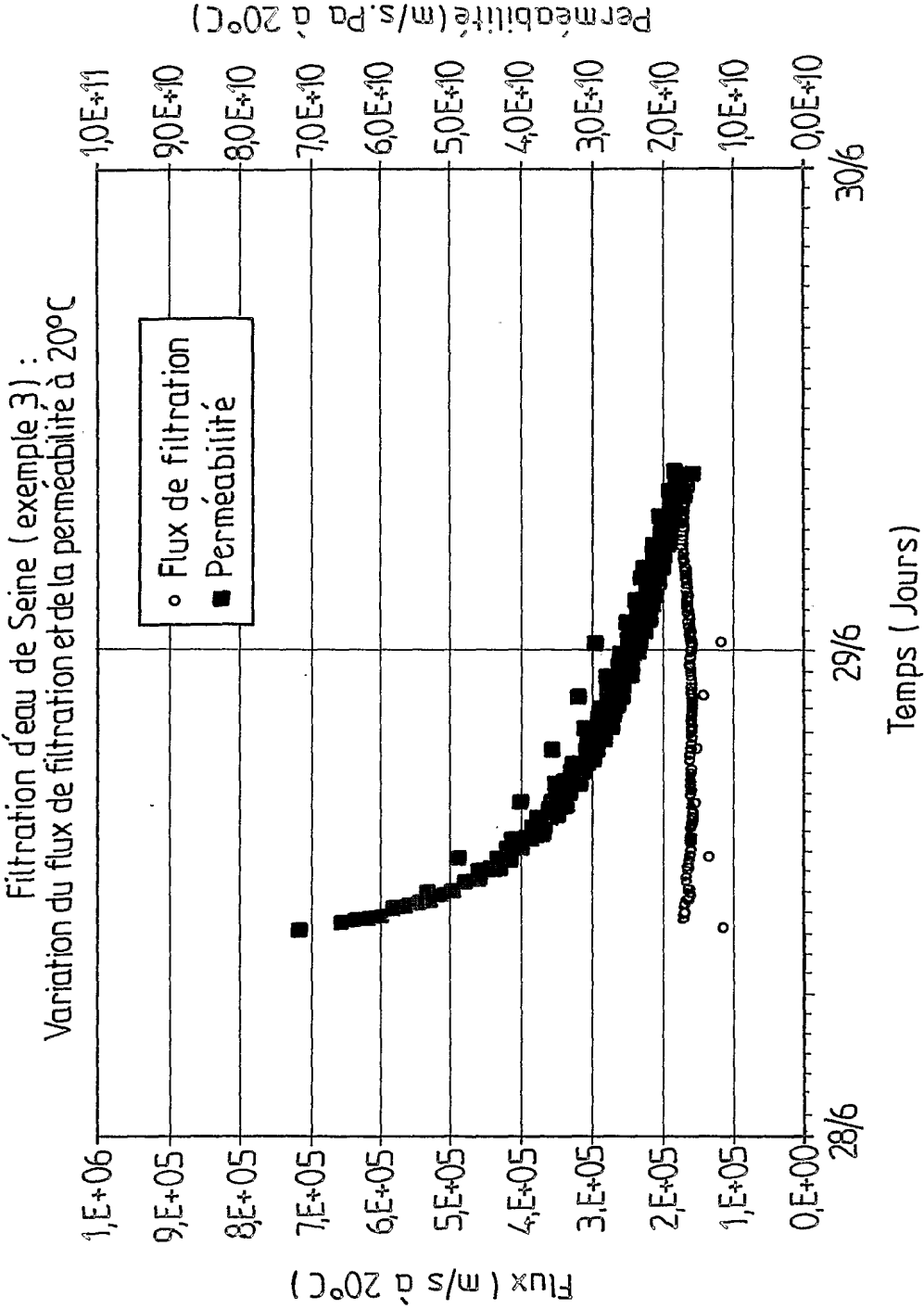


FIG.1

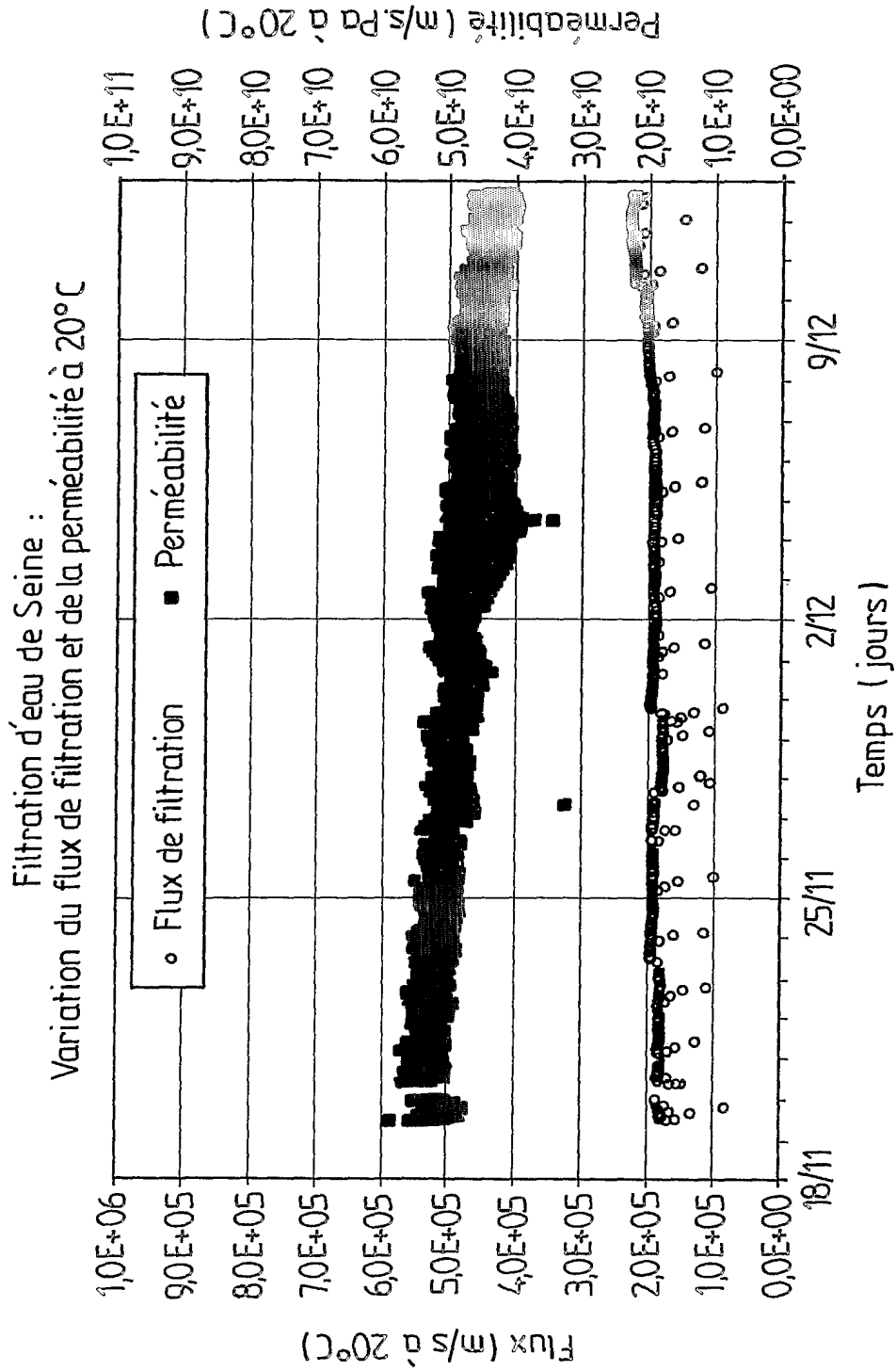


FIG. 2

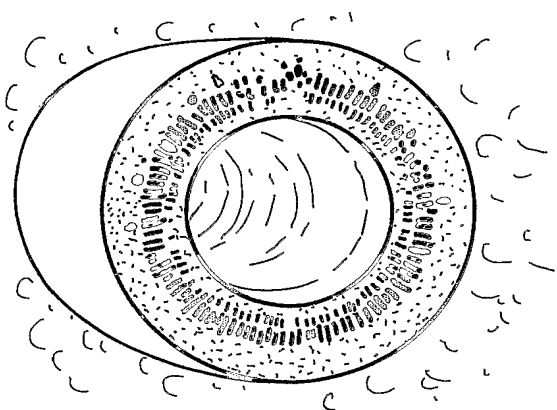


FIG. 3a

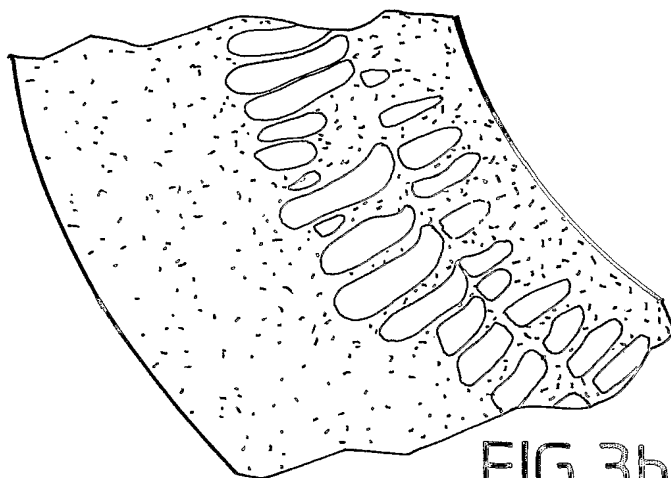


FIG. 3b

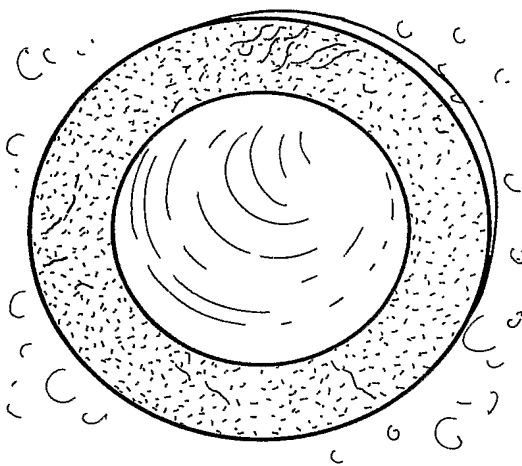


FIG. 4a

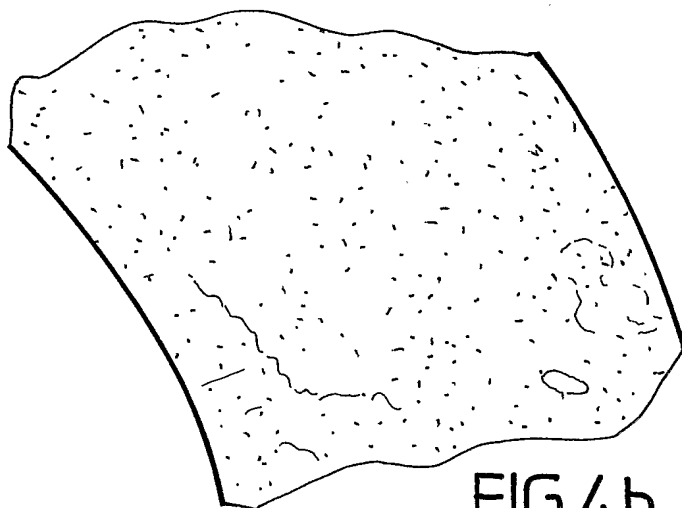


FIG. 4b

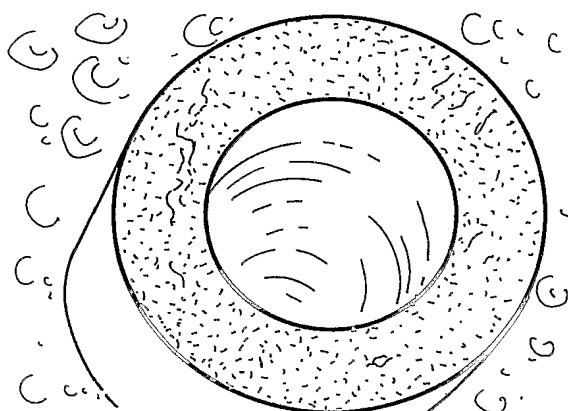


FIG. 5a

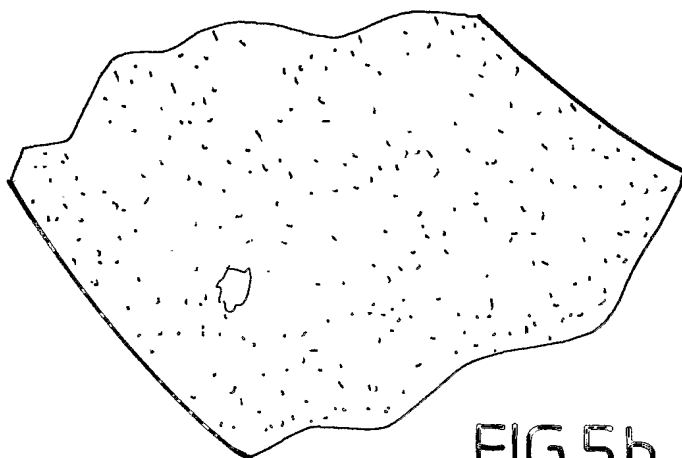


FIG. 5b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000174

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D67/00 B01D69/02 B01D71/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 571 871 A (SEITZ-FILTER-WERKE GMBH) 1 December 1993 (1993-12-01) claims 5-12 page 4, lines 5,6; examples -----	1-4,6-9, 13,14
A	US 2 658 045 A (C.E.SCHILDKNECHT) 3 November 1953 (1953-11-03) cited in the application the whole document -----	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0112, no. 22 (C-435), 18 July 1987 (1987-07-18) & JP 62 038205 A (DAICEL CHEM IND LTD), 19 February 1987 (1987-02-19) abstract ----- -/--	1-14



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 August 2004

Date of mailing of the international search report

16/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Semino, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/000174

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 615 778 A (GAMBRO DIALYSATOREN GMBH & CO.KG) 21 September 1994 (1994-09-21) claims -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/000174

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0571871	A	01-12-1993	DE 4217335 A1 DE 59304079 D1 EP 0571871 A2 ES 2092725 T3 US 5376274 A	02-12-1993 14-11-1996 01-12-1993 01-12-1996 27-12-1994
US 2658045	A	03-11-1953	NONE	
JP 62038205	A	19-02-1987	JP 1838684 C JP 5054372 B	25-04-1994 12-08-1993
EP 0615778	A	21-09-1994	DE 4308807 A1 EP 0615778 A1 JP 7003043 A US 5543465 A	22-09-1994 21-09-1994 06-01-1995 06-08-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000174

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01D67/00 B01D69/02 B01D71/68

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 571 871 A (SEITZ-FILTER-WERKE GMBH) 1 décembre 1993 (1993-12-01) revendications 5-12 page 4, ligne 5,6; exemples -----	1-4,6-9, 13,14
A	US 2 658 045 A (C.E.SCHILDKNECHT) 3 novembre 1953 (1953-11-03) cité dans la demande le document en entier -----	1-14
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0112, no. 22 (C-435), 18 juillet 1987 (1987-07-18) & JP 62 038205 A (DAICEL CHEM IND LTD), 19 février 1987 (1987-02-19) abrégé -----	1-14
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 août 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/08/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Semino, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/000174

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP 0 615 778 A (GAMBRO DIALYSATOREN GMBH & CO.KG) 21 septembre 1994 (1994-09-21) revendications</p> <p>-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/000174

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0571871	A	01-12-1993	DE 4217335 A1	02-12-1993
			DE 59304079 D1	14-11-1996
			EP 0571871 A2	01-12-1993
			ES 2092725 T3	01-12-1996
			US 5376274 A	27-12-1994
US 2658045	A	03-11-1953	AUCUN	
JP 62038205	A	19-02-1987	JP 1838684 C	25-04-1994
			JP 5054372 B	12-08-1993
EP 0615778	A	21-09-1994	DE 4308807 A1	22-09-1994
			EP 0615778 A1	21-09-1994
			JP 7003043 A	06-01-1995
			US 5543465 A	06-08-1996